PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-264483

(43) Date of publication of application: 29.10.1990

(51)Int.CI.

H01L 33/00

(21)Application number: 01-084904

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

05.04.1989

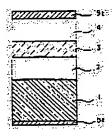
(72)Inventor: SHIIKI MASATOSHI

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a light emitting element of high efficiency by a method wherein the element is formed to have such a n+np+ structure that the n-type impurity level of an n+ layer, the n-type impurity level and the ptype impurity level of an n layer, and the p-type impurity level of a p+ layer are so set as to satisfy a specific energy relation.

CONSTITUTION: A low resistive n+-ZnS layer 2 is formed on a substrate 1, an n-ZnS layer 3 doped with donor.acceptor pairs and a p+-ZnS layer 4 are provided, and a lower electrode 5a and an upper electrode 5b are built. Provided that the energy gap of ZnS is Eg, a Fermi level is expressed by EF, a conduction band is represented by C.B., a valence band is denoted by V.B., a donor level inside the n+-ZnS layer 2 is ED1, an acceptor level in the p+-ZnS layer 4 is expressed by EA1, nad a donor level and an acceptor level inside the n-ZnS layer 3 are denoted by ED2 and EA2 respectively. An ion seed, which satisfies an energy level relation





shown by formulas, ED1·ED2 and EA1·EA2, is made to dope the n+-ZnS layer 2, the n-ZnS layer 3, and the p+ZnS layer 4 respectively, whereby a semiconductor light emitting element shown in a figure can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩日本国特許庁(JP)

即特許出顧公開

四公開特許公報(A)

平2-264483

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)10月29日

H 01 L 33/00

D 7733-5F

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全8頁)

公発明の名称

半導体発光素子およびその製造方法

創特 頭 平1-84904

20出 頭 平1(1989)4月5日

切発 明 者

木 正

東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製

作所中央研究所内

切出 願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

19代理 人 弁理士 中村 純之助

阿 和田 福野

1. 発明の名称

半導体発光素子およびその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 元素の周期表第日族および野V族の元素からなる半導体機によって構成され、かつ n 型 不減物をドーピングした n 十層と、 n 型 および p 型 不減物をドーピングしたドナー・アクセプタ共付活層である n 層と、 p 型不純物をドーピングした p [†] 層を被層して形成される n [†] n p [†] 接合の半導体 発光素子であって、上記 n [†] 層の n 型 不減物準位 B o c と、 p [†] 層の p 型 不減物準位 B A c と、 p [†] 層の p 型 不 減物準位 B A c と、 p [†] 層の p 型 不 減物準位 B A c と、 p [†] 層の p 型 不 減物準位 B A c と の エ ネ ル ギー 関係が、

Bng ≦ Bng およびEAg ≦ Bag を満足させる関係 にある n + n p + 構造とすることを特徴とする単 準体発光療子。

2.特許請求の範囲第1項記載の半導体発光兼子 において、ドナー・アクセプタ共付活層である n 層が、一般式

Znz Cd1-z S

(式中、xは原子比を表わし、x=0~1の範囲とする。)

で示される半導体膜よりなることを特徴とする 半導体発光素子。

- 3. 特許請求の範囲第1項または第2項記載の半 導体発光兼子において、ドナー・アクセプタ共 付活層である n 層が、アクセプタ不純物として Au、Ag、Cuのうちより選ばれる少なくとも 1種の不純物をドーピングした Z n = C d x = a S 順 よりなることを特徴とする半導体発光表子。

特開平2-264483 (2)

を満足させるエネルギー関係に積層して形成される n t n p t 接合の半導体発光楽子の製造方法であって、上配ドナー・アクセプタ共付活層である n 層の形成において、ドナーおよびアクとある n ピングを、化学気相成長(C V D) 法によって上記 n 層の成膜と同時に行うことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

- 5. 特許請求の範囲第4項記載の半導体発光素子の製造方法において、ドナー・アクセプタ共付活層であるn層の形成は、一般式 Zng Cdicas S (式中、x は原子比を表わし、x = 0~1の範囲とする。) で示される半導体膜を、C V D 位によって成蹊すると同時に、Au、Ag、Cuのうちより選ばれる少なくとも1種の不規約をドーピングして形成することを特徴とする半導体発素子の製造方法。
- 6. 特許譲求の範囲第4項または第5項記載の半 準体発光養子の製造方法におけるドナー・アク セプタ共付活用であるn層の形成において、報 加する不顧物であるAgの原料化合物としては

造方法に関する。

(従来の技術)

・佐来の Zn S を用いた発光ダイオードは、半導体基板上に不能物を添加した Zn S 層、高振抗層および電極層を順次程層して構成した確認型 M I S 構造から 青色発光を得ていた。 なお、 この種の半導体発光素子に関連する佐来の技術として、特闘 61 - 164275 号公領、 同81 - 17238 2 号公領等が挙げられる。 これら佐来の半導体 発光菓子は、不純物添加 Zn S 層 として A & を添加した低低値 n - Zn S 層 および高振れ層として不純物無添加の Zn S 層が用いられていた。

また、特別昭 61 - 240582 号公報では、専選エレクトロルミネッセンスにハロゲンドナーと、Au、As、Cuのうちの1種をアクセプタとして添加した Zn S 層を発光層として用いることが提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

上述した使来技術のうち、発光ダイオードについては発光効率が低いこと、および発光スペクト

C。Hac A Ea Paを用い、不純物であるCuの原料化合物としてはCu(C。Ha)・P(C。Ha)。を用いることを特徴とする半導体発光素子の製造力法。

- 7.特許請求の範囲第4項、第5項または第6項 記載の半導体発光素子の製造方法におけるドナー・アクセプタ共付活層である n 層の形成において、CVD法による成長圧力を100Torr以下となし、かつ基根温度を200で以上とすることを特徴とする半導体発光素子の製造方法。
- 8、特許課求の範囲第4項ないし第7項のいずれか1項記載の半導体発光素子の設設方法において、ガラス基板上もしくは絶縁膜を有する基板上に、n+n p+按合構造の半導体膜を形成することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は可視域発光を提供するための半導体発 光兼子に係り、特に発光ダイオードおよび薄膜エ レクトロルミネッセンス兼子ならびにそれらの製

そして、上記従来技術のうち薄膜エレクトロル ミネッセンスについては、アクセプタを熱拡散で ドープするため、形成したDA中心の安定性およ び発光効率が悪いという問題があった。

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消

し、高い発光効率を示す高性能の背色発光ダイオ ードおよびその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高い発光効率で フルカラーを示す高性館の発光ダイオードおよび 薄膜エレグトロルミネッセンスおよびその製造方 法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

上記本発明の目的を達成するために、本発明の 単導体発光素子に適用した技術的手段について説 明する。

一般に、 Zn S 結晶中に、 所定の不純物を添加することで、 n 型あるいは p 型伝導に創得することが可能である。 第 1 表に種々の不純物を添加した場合の伝導型と、 そのイオン化エネルギーの製係をまとめて示す。

以下氽白

型伝導が得られるが、1Q・の別得が存品をなく、1Q・の別得が存品をなく、カーの別得が存品をなく、カーの関係を表したとしたとしたとしたとして、カーのの成立を形式したが得い、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、アクを対し、アクトのでは、アのでは、アクト

そこで、本発明においては、高効率の可視収免 光を提供する半導体発光素子を得るため、ドナー・ アクセプタペアの発光を呈する活性層を半導体発 光素子に適用した。第1回に、本発明による半導 体発光素子の構造の一例を示す。図に示すごとく、 本発明の半導体発光潔子は、半導体基級1上に、 低低抗のn+ - ZnS層2を形成し、続いて、ドナ

ソオン化 伝導型 イオン種 ヒネルギ・ (meV) 100-150 'n A & ~ 2 0 0 n . C . ~ 1.4 ĭ T. f ~ 1 5 0 ~ 1 9 0 P ~ 1 2 5 0 C u ~ 7.2 0 Aε

第 1 表

n型 ZnSの形成については、熱非平衡成長である分子線エピタキシー(MBE) 法、有機金属化学的気相成長(MOCVD) 法、ガスソース MBE(MOMBE) 法により、元素の周期表Ⅲ原あるいは ME 族元素のドープで容易に~10・四以下の平準体率 課結 最が得られる。しかし、p型 ZnSについては、元素の周期表Ⅰ 族元素である Li、Naあるいは V 族元素である Nのドープでp

~ 1 3 0

N

一 · アクセプタペアをドープした n - Z n S 層 3 、 そして、ptー ZπST層 4 を形成して、最後に下部 電極5a、および上部電優5bを形成する。この nfnpr構造において、nーZnS層3に、ドナ ー・アクセプタペアを形成したことが、本発明の 一つの特徴である。本発明の半導体発光療子にお ける n t n p t 構造のエネルギー準位を舞2図に示 す。酉において、ZnSのエネルギーギャップを Eg (宜温で~3.6eV). フェルミ準位をEr、伝 藤春をC.B.、飯電子帯をV.B.、nº − ZnS層 2中のドナー単位をBox、p[†]ーZnS暦4中のア クセプタ単位をEng、そしてn-ZnS看3中の ドナー増位をBox、アクセプタ準位をBAxとして 示している。ここで、本発明によるエネルギー準 位の特徴は、Eoェ≦Eo。かつEʌェ≦Eʌ。であるこ とである。このようなエネルギー準位の関係を満 たすイオン種を、 nt - ZaS層2、n - ZnS層 3、pt-ZnS暦4にそれぞれドーピングするこ とで、第1回に示す半導体発光素子が得られる。 また、結晶材料として(Zn, Cd)S組品も同様

に適用できる.

また、本発明による半導体発光兼子の構造を表現するため、熱非平衡下の成長法である化学気相成長法(CVD法)、特に反応時の圧力が100 Torr以下である減圧MOCVD法もしくはガスソースMBE法による成蹊方法を採用した。

次に、青色、緑色、赤色発光ダイオードを得るために用いたイオン理は、A.A.、C.A.、I、A.S.Cu、N. L1である。さらに、稗膜エレクトロルミネッセンスのフルカラー化を実現するために、 熱非平衡成長法で形成したドナー・アクセプタペアを含む Zna Cds-a S を、稈膜エレクトロルミネッセンスの発光層として採用した。

(作:用)

ZnSの低抵抗化が可能であるnおよびp型不 競物を用いたpn接合ダイオードから得られる発 光は、近紫外域に限られる。本発明において採用 したドナー・アクセプタ共付活 ZnS層は、nー ZnS層から注入される電子と、pー ZnS層から 注入される正孔の再結合領域として動く。それに

される。そのため、多結品体の最小サイズである 結晶子が50~100人以下のサイズであると、 D A ペア中心間に結晶欠陥が存在する可能性が高まり、 発光効率が低下するものと考えられる。 減圧M O C V D で形成した Z n S 膜は、大きな結晶子サイ ズを有するため、 高効率のドナー・アクセプタ共 付活層の形成ができるものと考えられる。

産当な成長圧力のもとでCVD独により形成した共付活 Zn = Cd = = S 顧は、大きな結晶子サイズと安定なDAペアを有するため、高電界を印加する群膜エレクトロルミネッセンス表子にも適用できる。

(実施例)

以下、本発明の一変施術を挙げ、図面に基づいて、さらに詳細に説明する。

(実施例 1)

本実施例において作製した半導体発光景子の標金を第3回に示す。

半導体基板には、低低抗のn-GaAs基板6を使用した。まず、 n^+-ZnS 層として n^+-ZnS :

よつて、共付活 Z n S 中の D A (ドナー・アクセ プタ) ペアは、 再結合センターとなり、 D A ペア 間のエネルギー 整に相当するエネルギーのフォト ンを生成する・

ここで、ZnS中では、DAペアであるAg-C g および Ag-Ag は 青色センター、Cu-Cg および Cu-Ag は 緑色センターとして 動く。 また、 (Zn,Cd) S 中の Cu-Cg および Cu-Ag は 赤色 センターとして 動くため、 3 原色の 発光ダイオードを 得ることができる。

そして、ZnS頭または(Zn。Cd)S頭を形成 する手法として採用したMOCVD法およびガス ソースMBE法は、熱非平衡下で不純物をドーピ ングした化合物半導体頭を安定して成長できるた め、高品質で高発光効率を有す共付活 ZnS また は(Zn, Cd) S 頭を形成することができる。

確原エレクトロルミネッセンスは、酸化物上に ZnS発光層を形成するため、ZnS膜は多粧品膜 となる。また、ドナーとアクセプタは、一般に50 ~100人程度の距離をもってDAペア中心が形成

本実施例におけるn f n p f 構造の形成は、エピタキシャル成長法として減圧MOCVD法(有機金属化学的気相成長法)を用いて連続的にn f .
n、p f 各層を成長させた。DEZn (ジエチル選倒)、H a S (硫化水素、ここでは水素者収2%のものを使用)をZn、Sの原料として用いた。ドーピング原料としては、TEA & (トリエチルアルミニウム)、C a H a e A a p a (ビスールージメチルメチレンホスホラーニルメチルジシルバー)、NH a (アンモニアガス)を使用した。

各 Zn 3 膜の成長は、背圧を 1×10- Torr以下

特間平2-264483(5)

とした後、基板温度を350℃、成長圧力を1Torr として行った。nーGaAs基板6は、H,SO。: H_{*}O_{*}: H_{*}Oの混合比4:1:1のエッチャン トを用いて表面洗浄した袋、反応炉中で550℃の 熱処理を10分間行った。 n+ - ZnS:AI屑7の · 形成時の原料進量は、DE Znを30cs/ain、 H. S / H. € 900 cc / min. T E A 2 / H. € 10 cc /minとした。TEAaは、H。をキャリアガスと して反応が中に導入した。DEZaの原料シリン ダ型皮は、15℃とした。 次に、 n ー Z n S : A z 、 A&層8の形成においては、A&ドナー原料流量 を10cc/min、Asアクセプタ原料流量を15cc/ min とした。このときの、AgとAg原料シリンダ の程度は、各々一5~0℃と50~90℃に保持した。 p⁺ - ZnS: N層 9 は、放棄原料にNH。を使用 し、その流量は100∝/∎inとした。このときのD E ZnおよびH。S/H。の流量は、それぞれ400℃ /minおよび700co/minとした。

上記の手袖で形成した半導体発光素子のAu電 個11とInGs合金電振10の電極間に直流電波を印

も十分な流量が得られた。そして、本実施例と関 様の良好な特性を持つ背色発光ダイオードが得ら れた。

また、DAペアを形成する不適物の組合せとして、Ag-Cg、Au-Ag、Au-Cg、Cu-Ag、Cu-Ag、Cu-Ag、Au-Cg、Cu-Ag、Cu-Cgなどを適用することができ、Au 原料としては、AuCH。・(OCP。)・C。H。、またCu原料としては、Cu(C。H。)・P(C。H。)。を用いて、上記のDAペアの形成が可能であることを本実施例の製造方法によって確認している。また、ハロゲン元素は、塩素以外にもヨウ表、臭素を適用することができた。

(実施例 2)

本実施例において作扱した半導体発光兼子の構造の一例を第5回に示す。

 加した。その結果、印加電圧10 V以上で、第4 四に示すような発光スペクトルを持つ青色発光が得られた。発光スペクトルは、460~470nm付近にピークを持つブロードなスペクトルが得られた。これは、電子と正孔の再結合領域として形成したローフn S: A g / R 8 からの発光によるものと考えられる。

本実施例では、亜鉛原料としてDEZnを使用したが、Zn(CH。)。(ジメチル亜鉛)を用いる場合は、原料シリンダの温度が0℃付近であって

Tpt - ZnS: N層15を3 pmの厚さに形成させた。各層の成長は、成長圧力を0.1Torrとした域 圧MOCVDで行った。使用した原料は、

DE Zn、H。S、TEA & を用い、Cu原料としてCu(C。H。)・P(C。H。)。(シクロペンタジエニル餅・トリエチルリン)を使用し、N原料としてNH。を用いた。Cu原料の輸送は、原料シリンダの温度を60~70でとし、H。キャリアガス流量を10~15 cc/minに制御して行った。各層の成長圧力以外の成膜条件は、実施例1と同様にして行った。

本実施例において作製した半導体発光素子から 得られた発光は、530mmをピークとするプロード パンドであった。発光色は、色純皮の良い緑色を 示した。

これは、 n^+ 層である n^+ - ZnS:A 4 層 i3 から注入された電子、そして、 p^+ 層である p^+ - ZnS:N 層 i5 から注入された正孔は、 再結合領域である高抵抗のn-ZnS:Cu、A 4 層 i4 中に関じ込められ、 A 4 ドナーの単位と Cu アクセブ

特別平2-264483 (6)

タの準位間で輻射再結合過程をとる。その結果、 フォトンエネルギー的 2.3 e V を持つ良好な緑色発 光が得られるものと考えられる。

(夹庭例 3)

本実施例において作製した半導体発光素子の標 盗の一例を第6図に示す。

半導体基根として、低抵抗のn-CdS基板18を用いた。 $p^+ n n^+$ 構造の各層には、 $p^+ - Zn_{e-e}Cd_{e-e}S:NBZ1. <math>n-Zn_{e-e}Cd_{e-e}S:Cu.$ A 2BZ0、そして、返品比を0から0.8まで変化させたグレーディド $n^+ - Zn_xCd_{e-e}S:A$

ZnxCd1-xS群蹊の成長は、原料にDEZn、H_xS、DMCd(ジメチルカドミウム)を用いて減圧MOCVD法で行った。復品比は、DEZnとDMCdの原料流量比によって制御した。
DMCdの原料シリンダの温度をOでとし、流量を40から10∞/minに変化させながら、DEZnの流量もOから40∞/minと変化させて成長させた。グレーディド層の膜厚は5μmであった。

比較的強い発光強度が得られるが、300で以上とすることがより好ましい。 したがって、成長圧力を100Terr以下、成長温度を200で以上としたCV D法による成膜が、本発明の半導体発光素子の製造条件として適当である。

さらに、実施例1の製造方法によって、ドナー・アクセプタ共付括 Z n x C d x - x S 層をガラス基板上あるいは絶縁膜を有する 基板上に形成させる場合は、成長温度を600 で以下とし成長圧力を10 ⁻⁻⁻でで以上とすることが選ましい。また、キャリアガスとしては、水溝に限らずヘリウムまたは窒素を有効に用いることができる。

以上詳細に説明したごとく、本発明の半導体発 光表子およびその製造方法によれば、可視域に対 応するエネルギー以上のパンドギャップを持つい かなる半導体着子であっても可視発光を有する高 効率の発光表子として適用することができる。特 に Zn= Cd₁-x S系材料が応用できるので、健来の MIS型発光ダイオードに比較して一桁以上高い

(発明の効果)

本実施例において作製した半導体発光素子は、 彼長530nmをピークとする良好な赤色発光が得ら れた。

(亥庶例 4)

第8回に、成長温度(で)と発光強度(相対値) の関係を示す。成長温度は、200で以上において

発光効率が得られる。

また、本発明の半導体発光素子を構成する n * n p * 接合層は、C V D 独で容易に形成するこ とができ、かつ量磁性にも優れており、素子の寿 命も1 万時間以上と信頼性の高い半導体発光素子 が持られる。

さらに、本発明の半導体兼子の n * n p * 接合層はガラス基板上あるいは絶縁膜を有する基板上にも容易に高品質の膜が形成できるので、高効率の存頭エレクトロルミネッセンス兼子または役割型ブラウン管用滓頭螢光体の実現が可飽となる。

4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明の半導体発光素子の構造の一例を示す模式図、第2 図は第1 図に示した半導体発光素子におけるエネルギー増位を示す模別の実施別1 において作製した半導体発光素子の構造の一例を示す模式図、第4 図に示した半導体発光素子の構造の一例を示す検式図、第5 個位の一例を示す検式図、第6

特間平2-264483 (ア)

図は実施何3において作製した半導体発光表子の 構造の一例を示す模式図、第7図は本発明の半導 体膜の成長圧力と発光強度および成長速度の関係 を示すグラフ、第8箇は本発明の半導体膜の成長 温度と発光強度との関係を示すグラフである。

1 … 半導体基板

2 ··· n+ - ZnS用

3 -- n - Zn S #

4 --- pt - Zn S 層

5 a … 下部電腦

5 6 …上部電極

6 ··· n · C e A s 基板

7 -- a+ - ZnS : A 4 /

8 ... n - ZnS: Ac. A 4 用

g...pt-ZnS:N層 10...InGa合金電腦

11 --- A u 電 伍

12 ··· a - G o P 基板

·13 -- nt - ZnS: A 4 厘

14 ··· n - ZnS : Cu. A 4 用

15 ··· p+ - ZnS: N層 18 ··· 下部電腦

17…上節電腦

18-- n - CdS 基板

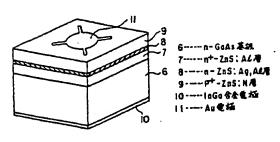
19... グレーディド n+ - Znx Cd_{1-x}S: A 1 履

20 -- n - Zn. . Cd. . . S : Cu. A 4 用

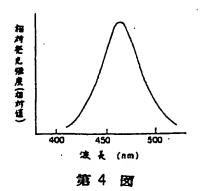
21 --- p + - Zne. - Cde. - S: N用

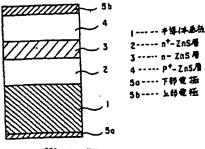
22…下部電框

23 -- 上部電極

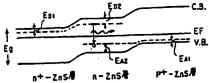


第3 図





第 区 図



Eg ----- I + LY- 4+7 C.B.---- 任 华等 EF ----- 7xルと単位 V.B.----- 福电子带 EDI-----ガーZaS層ヤッドナー単位 Eoz----n-ZnS層中のドナー単位 EAI ---- pt- ZoS着中のアクセプタ呼位 EAZ----n-ZnS層中のアクセアタ単位

第 2 図

